

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-127693

(43)Date of publication of application : 16.05.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/028
G02B 5/20
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/038
G03F 7/40

(21)Application number : 07-288384

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 07.11.1995

(72)Inventor : HASEGAWA TAKEYA
NOMURA MINEYUKI
KOJIMA DAISUKE
SEKO KENJI
NAKATANI EISAKU

(54) AQUEOUS PHOTOSENSITIVE COLORED COMPOSITION AND PRODUCTION OF COLOR FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aq. colored photoresist having high sensitivity, excellent in developer resistance and favorable from the viewpoint of environmental protection and saving of resources by using a photopolymerizable water-dispersible resin as a resin component and a specified photopolymn. initiator.

SOLUTION: This colored compsn. contains a photopolymerizable water-dispersible resin (a) having polymerizable unsatd. groups and acid groups, an ethylenically unsatd. compd. (b), a coloring pigment (c), a photopolymn. initiator (d) made of a mixture of a thioxanthone compd. with an acetophenone compd. and/or a P-contg. initiator and a pigment dispersing agent (e). The resin (a) is a water-dispersible photosetting resin having polymerizable unsatd. groups capable of polymn. (crosslinking) by irradiation with active light and acid groups. When the resin is irradiated with light, it is made practically insoluble or slightly soluble in an aq. alkali soln. as a developer by a polymn. reaction. The unexposed part of the resin is soluble in the alkali developer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-127693

(43)公開日 平成9年(1997)5月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/028		G 0 3 F	7/028
G 0 2 B	5/20	1 0 1	G 0 2 B	5/20
G 0 3 F	7/004	5 0 5	G 0 3 F	7/004
	7/027	5 1 1		7/027
	7/038	5 0 1		7/038

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-288384

(22)出願日 平成7年(1995)11月7日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 長谷川 剛也

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 塙村 峰之

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 小鳴 大輔

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系感光性着色組成物及びカラーフィルタの製造方法

(57)【要約】

【課題】 着色顔料を含有する着色フォトレジストにおいても感度が高く硬化性に優れ、耐現像液性にも優れた水系着色フォトレジストを得る。

【解決手段】 (a) 重合性不飽和基及び酸基を有する光重合可能な水分散性樹脂、(b) エチレン性不飽和化合物、(c) 着色顔料、(d) チオキサントン系化合物と、アセトフェノン系化合物及び／又は含リン系開始剤との混合物からなる光重合開始剤及び(e) 顔料分散剤、を含有することを特徴とする水系感光性着色組成物及びこの感光性着色組成物を用いたカラーフィルタの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 重合性不飽和基及び酸基を有する光重合可能な水分散性樹脂、(b) エチレン性不飽和化合物、(c) 着色顔料、(d) チオキサントン系化合物と、アセトフェノン系化合物及び／又は含リン系開始剤との混合物からなる光重合開始剤及び(e) 顔料分散剤を含有することを特徴とする水系感光性着色組成物。

【請求項2】 水分散性樹脂(a)が、酸基を有する水性エマルションに、1分子中に重合性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物を付加させてなる、水性樹脂エマルションである請求項1記載の感光性着色組成物。

【請求項3】 水分散性樹脂(a)が、酸基及びアミド基を有する水性エマルションに、1分子中に重合性不飽和基及びグリジル基を有する化合物を付加させてなる、水性樹脂エマルションである請求項1記載の感光性着色組成物。

【請求項4】 光重合開始剤(d)が、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オンと2,4-ジエチルチオキサントンとの混合物である請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性着色組成物。

【請求項5】 (1) 請求項1記載の感光性着色組成物からの感光性被膜を透明基板上に形成する工程、

(2) 必要に応じて、感光性被膜上にカバーコート層を形成する工程、

(3) 感光性被膜に活性光線をパターン状に露光して感光性被膜の露光部を硬化させる工程、

(4) 次いで現像処理により非露光部の感光性被膜を除去してカラーパターンを形成する工程、及び

(5) さらに必要に応じて加熱する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【請求項6】 (4) カラーパターンを形成する工程、及び(5) 必要に応じて加熱する工程の後、カラーパターンを形成した透明基板上に、異なる色の感光性着色組成物を用いて、工程(1)～(5)を必要回数繰り返して多色のカラーパターンを形成することを特徴とする請求項5記載のカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶などの表示装置に用いられるカラーフィルタに適した現像幅の広い水系感光性着色組成物及びこの感光性着色組成物を用いたカラーフィルタの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、一般にカラーフィルタ用感光性着色組成物(以下、「着色フォトレジスト」と略称することがある。)は、塗装などにより被膜形成し、パターンマスクを介して紫外線などの活性光線をパターン状に露光、現像することによって着色パターンの形成が行われている。

【0003】 この着色フォトレジストには、光重合開始剤としてアセトフェノン、1-ヒドロキシルシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールなどが一般的に使用されているが、顔料が多く配合された着色フォトレジストにおいてはこれらの光重合開始剤は感度が低く、露光の際にかなり多くの露光量、露光時間が必要となり生産性が悪いという問題があった。また着色パターンは、通常、少なくとも赤、青、緑の3色のパターンを形成することが必要であるため、各色ごとに被膜形成、露光、現像が行われるので初めに形成された着色パターンは現像を何度も受けることになる。このため優れた耐現像液性を有する必要があるが画線の硬化不十分などによる耐現像液性の不良など品質上の不具合も生じやすいという問題があった。また一般に着色フォトレジストは有機溶剤希釈型である環境保護及び省資源の面から水系着色フォトレジストが求められている。

【0004】 そこで本発明者らは、顔料が多く配合された着色フォトレジストにおいても感度が高く硬化性に優れ、耐現像液性にも優れ、かつ環境保護及び省資源の立場から水系である着色フォトレジストを得るべく鋭意研究の結果、光重合可能な水分散性樹脂を樹脂成分とし、かつ特定の光重合開始剤を用いることにより上記目的を達成できることを見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、1. (a) 重合性不飽和基及び酸基を有する光重合可能な水分散性樹脂、(b) エチレン性不飽和化合物、(c) 着色顔料、(d) チオキサントン系化合物と、アセトフェノン系化合物及び／又は含リン系開始剤との混合物からなる光重合開始剤及び(e) 顔料分散剤を含有することを特徴とする水系感光性着色組成物を提供するものである。

【0006】 また本発明は、2. (1) 請求項1記載の感光性着色組成物からの感光性被膜を透明基板上に形成する工程、(2) 必要に応じて、感光性被膜上にカバーコート層を形成する工程、(3) 感光性被膜に活性光線をパターン状に露光して感光性被膜の露光部を硬化させる工程、(4) 次いで現像処理により非露光部の感光性被膜を除去してカラーパターンを形成する工程、及び

(5) さらに必要に応じて加熱する工程を有することを特徴とするカラーフィルタの製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明組成物は、下記(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分を必須成分とするカラーフィルタ用感光性着色組成物である。

【0008】 重合性不飽和基及び酸基を有する光重合可能な水分散性樹脂(a)

樹脂(a)は、活性光線照射により重合(架橋)しうる重合性不飽和基及び酸基を含有する水分散性の光硬化性

樹脂であり、この樹脂は光の照射により重合反応して、現像液であるアルカリ水溶液に対して実質的に不溶ないし難溶となるものであって、露光しない部分は、アルカリ現像液に可溶である。

【0009】上記重合性不飽和基は、重合開始剤(d)の存在下、活性光線照射により重合(架橋)しうる基であり、具体例としては、例えば、(メタ)アクリロイル基 [$\text{CH}_2 = \text{CR}-\text{CO}-$ (式中、Rは、水素原子又はメチル基を示す)]、シンナモイル基、アリル基、アジド基、シンナミリデン基などが挙げられる。

【0010】樹脂(a)における重合性不飽和基及び酸基の量は、樹脂の種類や分子量などに依存して広い範囲にわたって変えることができるが、重合性不飽和基の量は、光重合性、硬化膜の物性の点から一般には、0.2～7.0当量/kg 樹脂、好ましくは0.7～4.5当量/kg 樹脂の量であることが好ましく、酸基の量は0.2～3.5当量/kg 樹脂、好ましくは0.3～2.0当量/kg 樹脂の範囲内となる量で含まれているのが水分散性、現像性、耐水性などの点から適当である。

【0011】また、樹脂(a)は、一般に5,000～500,000、好ましくは10,000～100,000の範囲内の数平均分子量を有することができ、そのガラス転移温度(T_g)は0℃以上、特に5～70℃の範囲内にあることが塗膜が粘着性を示さないので好適である。

【0012】以下、樹脂(a)の具体例について説明する。

【0013】(イ) 酸基を有する水性エマルションに重合性不飽和基を後から導入したエマルション：まず不飽和酸モノマー及び該モノマーと共に重合可能なビニルモノマーを種々の公知の乳化重合法によって共重合し酸基を有する水性エマルションを調整する。ついで、この酸基を有する水性エマルションに、1分子中に重合性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物を付加反応させることによって本発明のアルカリ現像可能な重合性不飽和基含有水性エマルションが得られる。乳化重合は水を媒体として、これにモノマーを乳化剤を用いて分散乳化させ、水溶性の重合開始剤を加えて50～90℃で加熱することによって行われる。レドックス開始剤を用いると室温で行うことも可能である。乳化剤としては高級アルコールの硫酸塩、アルキルスルホン酸塩などのアニオン活性剤や、ポリオキシエチレンの各種アルキルエーテル、アルキルエステル、アルキルアリルエーテルなどの非イオン活性剤が使用される。また、エマルションの安定剤(保護コロイド)としてポリビニルアルコールが併用されることもある。重合開始剤としては過酸化水素、過硫酸アンモニウム、クメンヒドロペルオキシド、あるいは水溶性レドックス開始剤などが用いられる。

【0014】乳化重合に用いる不飽和酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの一塩

基酸モノマー；フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの二塩基酸モノマー及びそのハーフエステル化物；

(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとコハク酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの二塩基酸とのハーフエステル化物などが挙げられる。不飽和酸モノマーの使用量は、量が少ないとアルカリ水可溶性が低下し、多すぎると耐水性が悪くなる。それ故、樹脂酸価にして20～780、好ましくは80～150が好ましい。

【0015】上記不飽和酸モノマーと共に重合可能なモノマーとしては高分子エマルションが所望の物理的及び化学的性質(例えば、弾性、剛性、耐薬品性など)を保持するように考慮して選択すればよく、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸ジアミド、クロトン酸アミド、イタコン酸ジアミド、フマル酸ジアミド等の不飽和アミドモノマー；スチレン類、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル；イソブテン等の α -オレフィン類；ブタジエン等のジエン類；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル(n-, i-, t-)、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル(n-, i-, t-)、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～18(1～24)のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数2～18のアルコキシアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-又は3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₂～C₈ヒドロキシアルキルエステル；N-ビニルピリジン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどの含窒素モノマー類などが挙げられる。これらは1種又は2種以上併用することができる。

マーのうち、不飽和アミドモノマーの使用は、該不飽和アミドモノマーが水に非常によく溶解し、また、その重合体も水に溶解することにより、エマルション粒子表面への分布が極めて高く、いわゆるエマルション粒子の増粘剤もしくは保護コロイドとしての役割を果たし、しかも従来の保護コロイドと異なり、疎水性モノマーと共に重合して粒子内部にしっかりと固定されるため、特に好ましい。したがって、不飽和アミドモノマーを共重合したエマルション粒子は極めて安定で、特に第三成分の添加の際の化学的、機械的操作に対する抵抗力が非常に大きい。該不飽和アミドモノマーの使用量は、量が多くなると水溶性重合体部分が多くなり、粘度が著しく高くなつて高濃度の高分子エマルションが得難くなる。一方、量が少なすぎると上述の特徴を有する高分子エマルションが得られなくなる。したがって、不飽和アミドモノマーは、通常、モノマー成分中0～50重量%、好ましくは2～40重量%の範囲内で使用される。

【0017】次に、酸基を有する水性エマルションに、1分子中に重合性不飽和基及びエポキシ基を有する化合物（以下、この化合物を「不飽和エポキシモノマー」という。）が付加反応されるが、この反応はハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ベンゾキノン等の通常の重合禁止剤の存在下、50～90℃で1～10時間加熱することによって行われる。なお、エポキシ開環触媒を用いると反応を円滑に行うことができる。該エポキシ開環触媒としては、例えば、2-エチルイミダゾール、ピリジン、ピコリンなどの環状窒素化合物、4級アンモニウム塩、第3級スルホニウム塩、第3級アミン類、アミン塩酸塩などが挙げられ、使用量はエポキシ基に対して0.01～25モル%添加することが好ましい。

【0018】酸基を有する水性エマルションに付加される不飽和エポキシモノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -エチルグリシジルエーテル、クロトニルグリシジルエーテル、グリシジルクロトネート、イタコン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、フマル酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、マレイン酸モノアルキルエステルモノグリシジルエステル、サイクロマーM100（ダイセル化学（株）社製）、サイクロマーA200（ダイセル化学（株）社製）などが挙げられる。これらは1種又は2種以上併用して反応に供される。

【0019】不飽和エポキシモノマーの添加量は、酸基に対して0.1～0.9当量が好ましい。不飽和エポキシモノマーの添加量が0.1当量以下ではエマルションの硬化性が極度に低下する。一方、0.95当量を超えて添加すると酸価が低くなつて、得られる膜の露光後のアルカリ現像液に対する現像性及びエマルションの貯蔵

安定性が低下する。

【0020】（口）高酸価アクリル樹脂に重合性不飽和基を導入した後、中和してなる水分散性樹脂：樹脂

(a)は、例えば、高酸価アクリル樹脂に前記不飽和エポキシモノマーを付加せしめ、ついで中和、水分散化することにより製造することができる。その際使用される高酸価アクリル系樹脂は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和酸及び（メタ）アクリル酸のエステル類、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどを必須成分とし、必要に応じてスチレン、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミドなどの他の重合性不飽和单量体を共重合させることにより得られる。ここで α 、 β -エチレン性不飽和酸は、高酸価アクリル樹脂の酸価が一般に40～650、好ましくは60～500の範囲になるような量で使用することができる。また、高酸価アクリル樹脂の数平均分子量及びガラス転移温度（Tg）は、該高酸価アクリル樹脂に不飽和エポキシモノマーが付加されて得られる樹脂が前記した数平均分子量及びTgを有するように適宜調整される。

【0021】一方、上記高酸価アクリル樹脂に付加せしめられる不飽和エポキシモノマーとしては、前記エマルション（イ）の項における、不飽和エポキシモノマーとして例示したものを使用することができる。

【0022】前記した高酸価アクリル樹脂と不飽和エポキシモノマーとの付加反応は、それ自体既知の方法に従い、例えば、テトラエチルアンモニウムプロマイドなどの触媒を用いて80～120℃で1～5時間反応させることによって容易に行うことができる。

【0023】得られた付加反応物は、次いで、常法により塩基性化合物で中和、水分散化される。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、モルホリン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジープチルアミンなどのアミン類、アンモニアなどを挙げることができる。中和の程度は、付加反応物を水分散化できる程度であれば制限はないが、通常、付加反応物中の酸基1当量に対して0.1～1.2当量の割合で使用される。

【0024】また、高酸価アクリル樹脂に予めヒドロキシ基を導入しておき、この樹脂にヒドロキシ基含有重合性不飽和化合物とジイソシアネート化合物との付加物である重合性不飽和基含有モノイソシアネート化合物を付加反応させ、この付加反応物を中和、水分散化することによっても樹脂エマルション（a）を得ることができる。

【0025】上記ヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、N-メチロールアクリルアミドなどが挙げられ、また上記ジイソシアネート化合物としては、無黄変型のものが好ましく、例えば、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0026】上記ヒドロキシル基含有高酸価アクリル樹脂は、前記 α 、 β -エチレン性不飽和酸及び2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有重合性不飽和化合物を必須成分とし、必要に応じてヒドロキシル基を有さない(メタ)アクリル酸のエステル類、その他の重合性不飽和単量体を共重合させることにより得ることができる。

【0027】また樹脂エマルション(a)は、ヒドロキシル基含有高酸価アクリル樹脂と置換又は未置換のケイ皮酸のハライドとを、塩基の存在下、例えば、ピリジン溶液中で反応せしめ、この反応物を中和、水分散化することによっても製造することができる。その際使用されるヒドロキシル基含有高酸価アクリル樹脂としては、前記重合性不飽和基含有モノイソシアネート化合物と付加反応させるヒドロキシル基含有高酸価アクリル樹脂と同様の樹脂を挙げることができる。

【0028】また、置換もしくは未置換のケイ皮酸ハライドは、一般に上記ヒドロキシル基含有アクリル系樹脂100重量部当り6~180重量部、好ましくは30~140重量部の範囲内になるような量で使用することができる。

【0029】使用しうる置換もしくは未置換のケイ皮酸ハライドとしては、ベンゼン環上にニトロ基、低級アルコキシ基などから選ばれる置換基を1~3個有していてもよいケイ皮酸ハライドが包含され、より具体的には、ケイ皮酸クロライド、p-ニトロケイ皮酸クロライド、p-メトキシケイ皮酸クロライド、p-エトキシケイ皮酸クロライドなどが挙げられる。

【0030】上記樹脂エマルション(a)のうち、上記(i)酸基を有する水性エマルションに重合性不飽和基を後から導入したエマルションが、有機溶剤の含有量を零とできたり少なくでき、環境保護及び省資源の点から好ましい。なかでも重合性不飽和基の導入に不飽和エポキシモノマー、特にグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを用いて得られる樹脂エマルションが好ましい。

【0031】樹脂(a)は1種の樹脂であっても2種以上の樹脂の混合物であってもよい。

エチレン性不飽和化合物(b)

エチレン性不飽和化合物(b)はその化学構造中にエチ

レン性不飽和二重結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上含有する化合物で、可視光線により露光した際、付加重合することによって露光部分の不溶化などをもたらす機能を有するような单量体、2量体、3量体及びその他のオリゴマーが挙げられる。

【0032】以上のようなエチレン性不飽和化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸と2価以上の脂肪族もしくは芳香族ポリヒドロキシ化合物とのエステル、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。

【0033】不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -メチルクロトン酸、イタコン酸などが挙げられる。

【0034】脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなどの二価アルコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロールなどの三価アルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの四価以上のアルコール類が挙げられる。

【0035】芳香族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、ハイドロキノン、カテコール、レゾルシノール、ピロガロールなどが挙げられる。

【0036】脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエ斯特ルの具体例としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどのアクリル酸エステル類；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、テトラメチレングリコールジメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類；エチレングリコールジクロトネット、ペンタエリスリトールジクロトネットなどのクロトン酸エステル類；エチレングリコールジイタコネット、プロピレングリコールジイタコネットなどのイタコン酸エステル類；エチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、トリメチロールプロパンジマレートなどのマレイン酸エステル類が挙げられる。

【0037】芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カル

ポン酸とのエステルの具体例としては、例えば、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、ハイドロキノンジクロトネット、レゾルシノールジアクリレート、ピロガロールトリアクリレートなどが挙げられる。

【0038】着色顔料(c)

着色顔料(c)としては、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐液晶性、耐光性に優れた着色顔料が望ましい。さらに適性なスペクトル及び透明性が必要とされるため該顔料は可視光の吸収係数が大きく、かつ平均一次粒子径が可視光に対して充分小さいものを選択する必要があるため、有機顔料が望ましい。該顔料の粒子径は透明性の点から、95重量%以上の顔料が300nm以下、好ましくは120nm以下であることが望ましく、サンドミル、ニーダー或はロールミルなどにより既知の方法で顔料の粒子径を小さくして透明性及び吸収係数を向上させることが有効である。

【0039】下記に着色顔料(c)として好適な顔料として、諸耐性の優れた材料をカラーインデックス(C.I.)ナンバーにて示す。

【0040】

黄色顔料：C.I. 24、83、86、93、94、108、109、110、117、125、137、138、147、153、154、166、168

オレンジ顔料：C.I. 36、43、51、55、59、61

赤色顔料：C.I. 97、122、123、149、168、177、178、180、187、190、192、209、215、216、又は217、220、223、224、226、227、228、240

バイオレット顔料：C.I. 19、23、29、30、37、40、50

青色顔料：C.I. 15、15:1、15:3、15:4、15:6、22、60、64

緑色顔料：C.I. 7、36

ブラウン顔料：C.I. 23、25、26

黒色顔料：C.I. 7

光重合開始剤(d)

光重合開始剤(d)は、活性光線を照射することにより分解し、前記アクリル樹脂(a)及びエチレン性不飽和化合物(b)の重合性不飽和基による重合(架橋)反応を開始させる働きを有するものであり、本発明組成物においては、チオキサントン系化合物と、アセトフェノン系化合物及び/又は含リン系開始剤との混合物が使用される。これらは、本発明組成物において、それぞれ単独では重合反応を開始させる働きは大きくないが、チオキサントン系化合物と、アセトフェノン系化合物及び/又は含リン系開始剤とを混合使用することにより重合反応を開始させる働きは相乗的に大きくなる。

【0041】上記チオキサントン系化合物の代表例とし

ては、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどが挙げられる。

【0042】アセトフェノン系化合物の代表例としては、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン、アセトフェノン、 α -イソヒドロキシソブチルフェノン、 α , α' -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクルヘキシリアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどが挙げられる。

【0043】含リン系開始剤の代表例としては、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(アシル)fosfifinオキサイドなどが挙げられる。

【0044】チオキサントン系化合物と、アセトフェノン系化合物及び/又は含リン系開始剤との配合割合は特に限定されるものではないが、前者/後者の重量比が、1/99~99/1、さらには5/95~95/5の範囲にあることが好適である。

顔料分散剤(e)

顔料分散剤は、(c)成分である着色顔料を効果的に均一に分散するために使用されるものであり、アニオン性、カチオン性もしくはノニオン性の界面活性剤、着色顔料の分散に有効な置換基を導入した有機色素誘導体などを挙げることができる。上記界面活性剤の市販品としては、例えば、ビック・ケミー社製の、Disperbyk-182、Disperbyk-184などを挙げることができる。

【0045】本発明組成物は、上記(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分を必須成分とするものであり、各成分の配合量は特に限定されるものではないが、通常、下記範囲内であることが適している。

【0046】すなわち、樹脂(a)とエチレン性不飽和化合物(b)との配合割合は、通常、(a)/(b)の重量比が97/3~40/60、さらには95/5~50/50の範囲内にあることが好ましい。

【0047】着色顔料(c)の配合量は、(a)成分と(b)成分との合計100重量部に対して、通常、20~120重量部、さらには40~100重量部の範囲内にあることが形成される着色被膜の着色性、透明性などの点から適当である。

【0048】光重合開始剤(d)の配合量は、(a)成分と(b)成分との合計100重量部に対して、通常、0.1~2.5重量部、さらには0.2~1.0重量部の範囲内にあることが被膜の感光性及び組成物の貯蔵安定性などの点から適当である。

【0049】顔料分散剤(e)の配合量は、(a)成分と(b)成分との合計100重量部に対して、通常、1~40重量部、さらには2~20重量部の範囲内にある

ことが、感光性着色組成物の流動性、粘度などの点から好適である。

【0050】本発明組成物は、必須成分である(a)～(e)成分及び水以外に、必要に応じて増感剤、塗面調整剤、有機溶剤などを含有していてもよい。

【0051】増感剤は、重合開始剤による光重合反応を促進させるために必要に応じて配合されるものであり、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ミヒラーケトン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどを挙げることができる。

【0052】上記塗面調整剤としては、アクリルオリゴマー、シリコーン系調整剤、アミド系調整剤などを挙げることができる。

【0053】有機溶剤は顔料分散時の分散媒の流動性調整、得られる水系感光性着色組成物の流動性調整などの目的で使用される。この有機溶剤としては、水と混和する溶剤が好ましく、例えば、ケトン類(アセトンなど)、エステル類(酢酸エチルなど)、エーテル類(テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンなど)、セロソルブ類(メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、アルコール類(エチルアルコール、イソプロピルアルコールなど)などが挙げられる。

【0054】本発明組成物の調整は、従来から公知の方法で行うことができ、例えば顔料分散剤と、水及び/又は有機溶剤と、必要に応じて、樹脂(a)として中和、水分散化した樹脂を使用する場合には、水分散化前の樹脂の混合物にて着色顔料(c)を分散して着色顔料ペーストを作成し、このものと残りの成分を均一に混合すればよい。

【0055】次に本発明のカラーフィルタの製造方法について説明する。

【0056】本発明のカラーフィルタの製造方法において、工程(1)は、上記カラーフィルタ用感光性着色組成物から得られる感光性被膜を透明基板上に形成する工程である。

【0057】感光性被膜を透明基板上に形成する方法としては、(イ)水系感光性着色組成物を透明基板上に、浸漬法、スプレー法、スピンドルコート法、シルクスクリーニング法、ロールコート法又はカーテンフローコート法にて塗布し乾燥させる方法、(ロ)予め易剥離性処理を施した基板に必要に応じてカバーコート層を形成し、基板上又は該カバーコート層上に水系感光性着色組成物を塗布して乾燥させた後、易剥離性処理を施した基板上の感光性被膜層及びカバーコート層がある場合はカバーコート層も含めて透明基板上に転写することによって透明基板上に感光性被膜及び必要に応じてカバーコート層を形成

する方法などを挙げることができる。

【0058】(イ)方法における透明基板としては、透明なガラス、透明樹脂基板及び(ロ)方法における透明導電層を有する透明基板などを挙げることができる。上記透明導電層を有する透明基板としては、透明な金属や酸化インジウム、酸化錫などの薄膜を透明なガラスや透明樹脂基板などの透明基板の表面にゾルゲル法やスペッタリング、蒸着法、CVD法などによって形成して得られる基板を挙げることができる。

【0059】(ロ)方法における易剥離処理を施した基板において、易剥離処理を施す前の基板としては、表面が平滑で、易剥離処理を施すことができる基板であればよく、ガラス、樹脂基板、金属板などを挙げることができる。この基板の易剥離処理は、シリコーン樹脂、シリコンカッピング剤、フッ素系樹脂、フッ素系界面活性剤など表面エネルギーの非常に小さい被膜を形成する処理剤にて基板表面に被膜を形成することによって容易に行うことができる。この処理被膜の厚さは特に制限されるものではないが、通常、0.001～0.1 μm程度であることが好ましい。被膜形成は浸漬塗装、スピンドルコート法など公知の塗装法により行うことができる。易剥離処理を行うことにより転写をより容易に行うことができ、生産性を大幅に向上させることができる。易剥離性処理被膜を形成した後、必要に応じて加熱、活性光線照射などによって被膜を硬化させてもよい。

【0060】工程(1)において、水系感光性着色組成物から得られる感光性被膜を前記(イ)又は(ロ)の方法などによって透明基板上に形成する。感光性被膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常、0.5～5 μmの範囲内であることが好ましい。

【0061】また前記(イ)又は(ロ)の方法などにおいて透明基板上に水系感光性着色組成物の塗料層を形成した後、塗料層は次の操作に支障がないように塗料層中の有機溶剤を除去して指触乾燥程度以上に硬化させることが必要である。

【0062】前記(ロ)の方法において、予め易剥離性処理を施した基板にカバーコート層を形成する場合、このカバーコート層は非感光性であって常温で実質的に粘着性がなく酸素遮断能力のある材料で形成される。このため、そのガラス転移温度は20℃以上、さらには30～80℃、特に40～70℃の範囲内にあることが好ましい。

【0063】カバーコート層の酸素遮断性は、膜の酸素ガス透過率として $5 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下、特に $1 \times 10^{-12} \text{ cc} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることが好ましい。ここで酸素ガス透過率は、ASTM Standards D-1434-82(1986)記載の方法に準拠して測定した値である。

【0064】さらにカバーコート層は現像液に実質的に溶解するものであることが望ましい。現像液に可溶でな

いと、現像前にカバーコートを剥離せねばならず生産性の点で不利である。このような条件を満たすカバーコートを形成するための被膜形成性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニル又はこれらの混合物、或はポリビニルアルコールと酢酸ビニルポリマーとの混合物などが挙げられる。これらは被膜形成性に優れ、水、希アルカリ水、希酸水などの水性現像液に対する溶解性が良好であり好ましい。

【0065】これらの被膜形成性樹脂の水溶液などの溶液を予め易剥離性処理を施した基板に塗布し乾燥することによりカバーコート層を形成することができる。カバーコート層の膜厚は、通常、0.5～5 μm、さらには1～3 μmの範囲内にあることが好ましい。

【0066】(口)の方法においては、基板上又は上記のようにして得られたカバーコート層上に、水系感光性着色組成物を塗布し乾燥させて感光性被膜層を形成し、易剥離性処理を施した基板上に形成した感光性被膜層及び必要に応じてカバーコート層を透明基板上に転写することによって透明基板上に感光性被膜層及び必要に応じてカバーコート層を形成する。この場合、転写により感光性被膜層及び必要に応じてカバーコート層を受取る透明基板上に、必要に応じて接着剤層を設けることにより転写作業をより容易にかつ確実に行うことができ、カラーフィルタ製造における生産性を大幅に向かうことができる。

【0067】上記接着剤としては特に制限ではなく、従来公知の熱可塑性、熱硬化性、光硬化性、感圧接着剤などが使用できる。接着剤はスプレー法、ロールコータ法、印刷法、スピンドルコータ法などを用いて透明基板上に、通常0.1～3 μm程度塗布することによって接着剤層を設けることができる。

【0068】本発明方法において、工程(2)は、必要に応じて感光性被膜上にカバーコート層を形成する工程であり、上記工程(1)でカバーコート層が形成されていない場合に、必要に応じてなされる工程である。

【0069】工程(2)において感光性被膜上にカバーコート層を形成するには、工程(1)の(口)の方法においてカバーコートとして使用する被膜形成性樹脂の水溶液などの溶液を感光性被膜上に塗布、乾燥させねばよい。カバーコート層の膜厚は、通常、0.5～5 μm、さらには1～3 μmの範囲内にあることが好ましい。本発明方法において、工程(3)は、感光性被膜に活性光線をパターン状に露光して感光性被膜の露光部を硬化させる工程である。上記露光は、公知の方法によって行うことができ、フォトマスクを介して活性光線を照射する方法、レーザー走査による直接描画法などによって行うことができる。

【0070】照射に使用しうる活性光線としては、紫外線、可視光線、レーザー光線(例えば、可視光レーザー、紫外線レーザー)などが挙げられ、その照射量は、通常0.1～1,000 mJ/cm²、好ましくは1～500

mJ/cm²の範囲内が適当である。また上記活性光線の照射源としては、従来から光硬化性樹脂組成物の光照射のために使用されているものが同様に使用可能であり、例えば、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、アルゴンレーザー、エキシマレーザーなどが挙げられる。

【0071】本発明方法において、工程(4)は、上記工程(3)によってパターン状に露光、硬化された感光性被膜を、現像処理により非露光部の感光性被膜を除去してカラーパターンを形成する工程である。

【0072】上記現像処理において、未露光部の感光性被膜がアニオン性であるので現像液としては通常、カセイソーダ、炭酸ソーダ、カセイカリ、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニアなどの塩基性物質の水溶液が使用される。感光性被膜の上にカバーコート層がある場合には現像処理の際にカバーコート層も溶解、除去することが好ましい。

【0073】本発明方法において、工程(5)は、上記工程(4)によって形成されたカラーパターンを加熱してさらに硬化させる工程であり、必要に応じて行われる。

【0074】上記工程(1)～(5)によって目的とする1色のカラーパターンを形成することができる。本発明方法において、上記工程(4)又は工程(5)の後、カラーパターンを形成した透明基板上に、異なる色の感光性着色組成物を用いて、工程(1)～(5)を必要回数繰り返して多色のカラーパターンを形成することによりカラーフィルタを製造することができる。多色のカラーパターンの色としては、赤、青、緑が一般的であり、それ以外に光を透過しない黒色のブラックマトリックスが通常、形成される。

【0075】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例中、特にことわらないかぎり「部」及び「%」はすべて「重量部」及び「重量%」を示す。

【0076】重合性不飽和基及び酸基を含有する水性樹脂エマルションの合成

製造例1

2 L 4つ口フラスコ中で、水600部にドデシルベンゼンスルфон酸ソーダ1部を溶解し、よく攪拌し泡立て、その中に、ステレン75部、ブチルアクリレート300部、メチルメタクリレート75部、アクリル酸50部及びドデシルメルカプタン1部のモノマー混合溶液を加え乳化しエマルションとした。このエマルションを70℃に加熱し、窒素気流下で滴下ロートから過硫酸アンモニウム3%水溶液100部を2時間かけて滴下し、エマルション重合を行った。その後残存する重合開始剤をつぶすため温度を90℃にして4時間保持した。その後ジターシャリーブチルメチルフェノール0.1部を溶解したグリシジルメタクリレート50部及びテトラメチルアンモニウムクロライド5部を加えて同温度で約3時間

保持したところ、エポキシ基は完全に消滅し、目的とする樹脂エマルションを得た。得られたエマルションの樹脂におけるカルボキシル基量は0.82当量/kg樹脂であり、重合性不飽和基量は0.46当量/kg樹脂であった。グリジルメタクリレートのエポキシ基の約70%がカルボキシル基と反応していた。得られたエマルションの固形分含有量は44%であり、粒径は約0.2μmであった。

【0077】製造例2

2L4つ口フラスコ中で、水600部にドデシルベンゼンスルフォン酸ソーダ1部を溶解し、次にアクリルアミド50部加えよく攪拌し泡立て、その中に、ステレン75部、ブチルアクリレート300部、メチルメタクリレート25部、アクリル酸50部及びドデシルメルカプタン1部のモノマー混合溶液を加え乳化しエマルションとした。このエマルションを70℃に加熱し、窒素気流下で滴下ロートから過硫酸アンモニウム3%水溶液100部を2時間かけて滴下し、エマルション重合を行った。その後残存する重合開始剤をつぶすため温度を90℃にして4時間保持した。その後ジターシャリーブチルメチルフェノール0.1部を溶解したグリジルメタクリレート50部及びテトラメチルアンモニウムクロライド5部を加えて同温度で約3時間保持したところ、エポキシ基は完全に消滅し、目的とする樹脂エマルションを得た。得られたエマルションの樹脂におけるカルボキシル基量は0.82当量/kg樹脂であり、重合性不飽和基量は0.46当量/kg樹脂であった。グリジルメタクリレートのエポキシ基の約70%がカルボキシル基と反応していた。得られたエマルションの固形分含有量は44%であり、粒径は約0.2μmであった。

【0078】製造例3

ステレン60部、メチルアクリレート10部、アクリル酸30部及びアゾビスイソブチロニトリル3部からなる混合液を窒素ガス雰囲気下において110℃に保持したプロピレンギリコールモノメチルエーテル90部中に3時間を要して滴下した。滴下後、1時間熟成させ、アゾビスジメチルバレロニトリル1部とプロピレンギリコールモノメチルエーテル10部からなる混合液を1時間要して滴下し、さらに5時間熟成させて高酸価アクリル樹脂(酸価233)溶液を得た。次に、この溶液にグリジルメタクリレート35部、ハイドロキノン0.13部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド0.6部を加えて空気を吹き込みながら110℃で5時間反応させたところエポキシ基は消滅し固形分約57%の重合性不飽和基を有するアクリル樹脂溶液を得た。得られた樹脂は、カルボキシル基量は1.25当量/kg樹脂であり、重合性不飽和基量は1.83当量/kg樹脂であり、Tg点45℃であった。

【0079】得られたアクリル樹脂溶液にトリエチルアミン10部を加えて十分に中和した後、脱イオン水を加

えて固形分濃度が30%になるように調整し、攪拌して樹脂エマルションを得た。

【0080】実施例1

後記表1における着色顔料及び顔料分散剤の全量と脱イオン水340部とを混合し、サンドミルで分散して顔料ペーストを得た。次いで、この中に後記表1の残りの成分を配合し均一に分散して、赤色、緑色、青色及び黒色の各感光性着色組成物を得た。各組成物における樹脂

(a)とエチレン性不飽和化合物(b)との合計は、重合性不飽和基濃度3.36当量/kg、カルボキシル基濃度0.57当量/kgを有する。また各色組成物における顔料の平均粒径は、赤色組成物:80nm、緑色組成物:50nm、青色組成物:90nm、黒色組成物:60nmであり、いずれの組成物においても、顔料の95%以上が粒径120nm以下であった。

【0081】上記のようにして得た赤色の感光性着色組成物をガラス板(100×100×1.1mm)上に乾燥膜厚が約2μmとなるようにスピンドル法により塗布し、80℃で10分間乾燥させた後、この上にポリビニ

ルアルコール(重合度1,700、Tg65℃、酸素透過率 2×10^{-14} cc·cm/cm²·sec·cmHg)の12%水溶液をスピンドル法により乾燥膜厚2μmになるように均一に塗布し80℃で10分間乾燥させてガラス板上に赤色感光性被膜層及びカバーコート層を形成した。次いでこの感光性被膜に高圧水銀灯を用い、露光量200mj/cm²、400mj/cm²及び800mj/cm²の3段階の照射条件でフォトマスクを介してパターン状に露光した。次いで25℃の0.25%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液にて30秒間スプレーして現像を行い30水洗し、水切り乾燥し、次いで140℃で60分間焼付けて赤色のカラーパターンを得た。

【0082】次いで上記赤色のカラーパターンを形成したガラス板上に上記緑色の感光性着色組成物からの緑色感光性被膜層及びカバーコート層を上記と同様に形成し、露光、現像、水洗、水切り乾燥、焼付けを行いガラス板上に赤色に加えて緑色のカラーパターンを得た。

【0083】次いで青色及び黒色の感光性着色組成物を用いて上記と同様の工程を繰返し行って赤色、緑色、青色及び黒色のカラーパターンをガラス板上に形成してカラーフィルタに適した多色のカラーパターンを得た。

【0084】各色のパターンのライン/スペース(L/S)は、赤、緑、青のカラーパターンについては、100μm/20μmであり、黒のカラーパターン(ブラックマトリックス)については20μm/100μmであった。

【0085】実施例2~9及び比較例1~12

製造例1、製造例2又は製造例3で得た光重合可能な樹脂エマルション及びその他の成分を後記表1に示す配合とする以外は実施例1と同様にして赤色、緑色、青色及び黒色の各感光性着色組成物を得た。各実施例及び各比

較例の組成物における樹脂(a)とエチレン性不飽和化合物(b)との合計は、下記の重合性不飽和基濃度及びカルボキシル基濃度を有する。実施例2、3及び比較例1～6の各組成物においては、重合性不飽和基濃度3.36当量/kg、カルボキシル基濃度0.57当量/kgである。実施例4～6及び比較例7～9の各組成物においては、重合性不飽和基濃度4.98当量/kg、カルボキシル基濃度0.49当量/kgである。また実施例7～9及び比較例10～12の各組成物においては、重合性不飽和基濃度3.08当量/kg、カルボキシル濃度1.06当量/kgである。またいずれの組成物においても顔料の95重量%以上が粒径120nm以下であった。

【0086】各例において、上記各感光性着色組成物を使用する以外は実施例1と同様に行い多色のカラーパターンを得た。

【0087】実施例10

膜厚75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に実施例1においてカバーコート用に使用したポリビニルアルコールの12%水溶液を乾燥膜厚2μmとなるように均一にロールコート法により塗布し、80℃で10分間乾燥させてカバーコート転写フィルムを得た。このフィルムのカバーコート層上に実施例1で得た赤色の感光性着色組成物を乾燥膜厚が2μmとなるようにロールコート法により塗布し、80℃で10分間乾燥して転写型の赤色感光性被膜層を形成した。

【0088】この感光性被膜層面を熱ラミネート法により80℃に加温したガラス板に密着させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離してカバーコート付赤色感光性被膜をガラス板上に形成した。

【0089】さらにこの感光性被膜に高圧水銀灯を用い露光量200mj/cm²、400mj/cm²及び800mj/cm²の3段階の照射条件でフォトマスクを介してパターン状に露光した。次いで25℃の0.25%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液にて30秒間スプレーして現像を行い水洗し、水切り乾燥し、次いで140℃で60分間焼付けて赤色のカラーパターンを得た。

【0090】次に上記赤色の感光性着色組成物のかわりに実施例1で得た緑色の感光性着色組成物を用いて、カ

バーコート転写フィルム上に転写型の緑色感光性被膜層を形成した。この緑色感光性被膜層面を、上記赤色のカラーパターンを有するガラス板に密着させた後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離してカバーコート付緑色感光性被膜を、赤色のカラーパターンを有するガラス板上に形成し、上記と同様に露光、現像、水洗、水切り乾燥して赤色に加えて緑色のカラーパターンを得た。

【0091】次いで、青色及び黒色の感光性着色組成物を用いて上記と同様の工程を繰返し行って赤色、緑色、青色及び黒色のカラーパターンをガラス板上に形成してカラーフィルタに適した多色のカラーパターンを得た。

【0092】実施例1～9及び比較例1～12におけるカラーパターン形成の際の各パターンの現像性について下記基準により評価した。試験結果を後記表1に示す。

【0093】

○：欠陥のない良好な画線パターンが得られる

△：画線パターンの一部剥離が見られる

×：画線パターンが溶解してパターンが得られない

20 実施例10におけるカラーパターン形成の際のパターンの現像性は、実施例1と同様に良好であり、欠陥のない良好な画線パターンが得られた。

【0094】実施例の感光性着色組成物はいずれも水性エマルションであり、有機溶剤型のものに比較して環境保護及び省資源の面で優れており、なかでも実施例1～6の各感光性着色組成物は有機溶剂量が組成物中5重量%未満であり、上記の点で特に優れている。

【0095】また後記表1における(註)はそれぞれ下記の意味を有する。

30 【0096】(*1) Disperbyk-182：ビック・ケミー社製、不揮発分43%の高分子共重合体溶液である界面活性剤、アミン価14mgKOH/g。

【0097】(*2) Disperbyk-184：ビック・ケミー社製、不揮発分52%の高分子共重合体溶液である界面活性剤、アミン価14mgKOH/g。

【0098】

【表1】

表1

		実施例1			実施例2			実施例3				
		赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒	赤	緑	青
製造例1で得た4.4%光重合可能なエマルション		160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
製造例2で得た4.4%光重合可能なエマルション												
製造例3で得た3.0%光重合可能なエマルション												
トリメチロールプロパントリアクリレート		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
光 重 開 合 始 劑	2, 4-ジエチルオキサントン 2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オノン 2-ベンズル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン 2, 4, 6-トリメチルベンジルジフェニルホスフィンオキサイド	4 5 5 5	4 4 4 4	4 4 4 4	4 4 4 4							
溶 剤	酢酸イソブチル 3-メトキシブチルアセテート 脱イオン水	5 10 528										
着 色 顔 料	アンスラキノンレッド (C. I. 177) ジスアゾイエロー (C. I. 83) フタロシアニングリーン (C. I. 36) フタロシアニンブルー (C. I. 15:6) ジオキサジンバイオレット (C. I. 23) カーボンブラック	51 9 54 46 12 60										
顎 分 散 料 剤	Disperbyk-182 (*1) Disperbyk-184 (*2)	8.4 8.4										
着色顔料の平均粒径 (nm)		80	50	90	60	70	60	90	50	60	70	90
試 験 現 象 性	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

【0099】

【表2】

表1 (つづき)

[0 1 0 0]

【表3】

表1(つづき)

	実施例7			実施例8			実施例9					
	赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒
製造例1で得た4.4%光重合可能なエマルション												
製造例2で得た4.4%光重合可能なエマルション	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283
製造例3で得た3.0%光重合可能なエマルション												
トリメチロールプロパントリアクリレート	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
光 重 開 始 剤	2. 4-ジエチルチオサントン 2-メチル-2-モルボリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン 2-ベンズル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルボリノフェニル)ブタノン 2. 4. 6-トリメチルベンソイルジフェニルホスフィンオキサイド	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5 5	4 5
溶 剤	酢酸イソブチル 3-メトキシブチルアセテート 脱イオン水	435	435	435	435	435	435	435	435	435	435	435
着 色 顔 料	アンスラキノンレッド(C. I. 177) シスアゾイエロー(C. I. 83) フタロシアニングリーン(C. I. 36) フタロシアニンブルー(C. I. 15:6) ジオキサンハイオレット(C. I. 23) カーボンブラック	51 9 54 48 12			51 6 54 48 12			51 6 54 48 12		51 9 54 48 12		51 6 54 48 12
顔 分 散 料 剤	Disperbyk-182(*1) Disperbyk-184(*2)	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4
着色顔料の平均粒径 (nm)		60	90	80	50	60	80	80	60	70	90	70
試 験 現 像 結果 性	現 像 性	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○

【0101】

【表4】

表1(つづき)

		比較例1						比較例2						比較例3					
		赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒		
製造例1	で得た4.4%光重合可能なエマルション	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160		
製造例2	で得た4.4%光重合可能なエマルション																		
製造例3	で得た3.0%光重合可能なエマルション																		
トリメチロールプロパントリアクリレート		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30		
光 重 開 始 剤	2,4-ジエチルチオキサントン 2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オント 1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン ベンジルメチルケタール	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9		
溶 剤	酢酸イソブチル 3-メトキシブチルアセテート 脱イオン水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
着 色 顔 料	アンスラキノンレッド(C.I.177) ジスアゾイエロー(C.I.83) フタロシアニングリーン(C.I.36) フタロシアニンブルー(C.I.15:6) ジオキサジンバイオレット(C.I.23) カーボンブラック	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51		
顔 分 散 料 剤	Disperbyk-182(*1) Disperbyk-184(*2)	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4		
着色顔料の平均粒径 (nm)		50	60	80	70	70	90	80	50	50	60	60	60	60	60	60	60		
試験 現 象 結 果	200 mJ/cm ² 400 mJ/cm ² 800 mJ/cm ²	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		

【0102】

【表5】

表1(つづき)

		比較例4			比較例5			比較例6					
		赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒
製造例1で得た4.4%光重合可能なエマルション		160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
製造例2で得た4.4%光重合可能なエマルション													
製造例3で得た3.0%光重合可能なエマルション													
トリメチロールプロパントリアクリレート		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
光 重 合 始 剤	2, 4-ジエチルチオサントン 2-メチル-2-モルホリノ(4-オキメチルフェニル)プロパン-1-オノン 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン ベンジルメチルケタール	9	9	9	9	4	4	4	4	4	4	4	4
溶 剤	酢酸イソブチル 3-メトキシブチルアセテート 脱イオン水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
着 色 銀 料	アンスラキノンレッド(C.I. 177) ジスアゾイエロー(C.I. 83) フタロシアニングリーン(C.I. 36) フタロシアニンブルー(C.I. 15:6) ジオキサンバイオレット(C.I. 23) カーボンブラック	51 9 54 48 12 60			51 9 54 48 12 60			51 9 54 48 12 60			51 9 54 48 12 60		
顔 分 料 剤	Disperbyk-182 (*1) Disperbyk-184 (*2)												
着色銀料の平均粒径 (nm)		50	60	70	70	80	80	60	60	70	80	80	80
試 験 現 像 結 果	200 mJ/cm ² 400 mJ/cm ² 800 mJ/cm ²	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

【0103】

【表6】

表1(つづき)

		比較例7			比較例8			比較例9				
		赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒	赤	緑	青
製造例1で得た4.4%光重合可能なエマルション 製造例2で得た4.4%光重合可能なエマルション 製造例3で得た3.0%光重合可能なエマルション		136	136	136	136	136	136	136	136	136	136	136
エチレングリコールジアクリレート		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
光 重 開 合 始 剤	2. 4-ジエチルチオサントン 2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オノン 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン ベンジルメチルケタール	9	9	9	9	4	4	4	4	4	4	4
溶 剤	酢酸イソブチル 3-メトキシブチルアセテート 脱イオン水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
着 色 顔 料	アンスラキノンレッド (C. I. 177) ジスアゾイエロー (C. I. 83) フタロシアニングリーン (C. I. 36) フタロシアニンブルー (C. I. 15:6) ジオキサンバイオレット (C. I. 23) カーボンブラック	51 9 54 48 12 60		51 9 54 48 12 60		51 9 54 48 12 60		51 9 54 48 12 60		51 9 54 48 12 60		51 9 54 48 12 60
顔 分 散 料 剤	Disperbyk-182 (*1) Disperbyk-184 (*2)	6.9	6.9	6.9	6.9	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
着色顔料の平均粒径 (nm)		60	60	80	80	50	60	70	80	60	70	80
試 験 現 像 結 果	現 像 露 光 量	200 mJ/cm ²	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	400 mJ/cm ²	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	800 mJ/cm ²	△	△	x	x	x	x	x	x	x	x	x

【0104】

【表7】

表1(つづき)

		比較例10			比較例11			比較例12				
		赤	緑	青	黒	赤	緑	青	黒	赤	緑	青
製造例1で得た4.4%光重合可能なエマルション												
製造例2で得た4.4%光重合可能なエマルション		283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283
製造例3で得た3.0%光重合可能なエマルション		283	283	283	283	283	283	283	283	283	283	283
トリメチロールプロパントリアクリレート		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
光 重 合 開 始 剤	2.4-ジエチルチオキサントン 2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オノン 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルナトシン ベンジルメチルケタール	9	9	9	9	4	4	4	4	4	4	4
溶 剤	酢酸イソブチル 3-メトキシブチルアセテート 脱イオン水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
着 色 顔 料	アンスラキノンレッド(C.I.177) ジスアゾイエロー(C.I.83) フタロシアニシグリーン(C.I.36) フタロシアニンブルー(C.I.15:6) ジオキサンバイオレット(C.I.23) カーボンブラック	51 9 54 48 12 60	51 9 6 48 12 60									
銀 分 散 料 剤	Disperbyk-182(*1) Disperbyk-184(*2)	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	8.4 8.4	6.9 6.9	6.9 6.9	6.9 6.9	6.9 6.9	6.4 6.4	8.4 8.4	8.4 8.4
着色顔料の平均粒径 (nm)		60	80	80	60	60	70	70	60	60	80	70
試 験 結 果	現 像 性 露 光 量 200 mJ/cm ² 400 mJ/cm ² 800 mJ/cm ²	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

【0105】

【発明の効果】本発明組成物は、着色顔料を含有するカラーフィルタ用水系感光性着色組成物であって、光重合可能な水分散性樹脂と特定の光重合開始剤とを組み合わせて使用することにより、感度が高く、硬化性に優れ、耐現像液性にも優れたカラーフィルタ用着色フォトレジストを得ることができたものである。

【0106】本発明組成物からの被膜を露光して得られる硬化着色被膜は、多色のカラーフィルタを製造する際に、繰り返して、現像工程で現像液と接触しても良好な耐現像液性を示すことができるのでカラーフィルタ用感光性着色組成物として好適なものである。

【0107】さらに本発明組成物は水系であるので環境50 保護及び省資源の面から好ましい。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
G 03 F 7/40 5 0 1 G 03 F 7/40 5 0 1

(72) 発明者 濑古 健治 (72) 発明者 中谷 ▲栄▼作
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内